

EBSD法とIn-Situ加熱ステージの組合せによる 鉄鋼材料組織変化の直接観察

Observation of Dynamical Changes of Microstructure of Steel Sample by Combining EBSD and In-Situ Heating Stage

> 鈴木清一 ^{(株) TSLソリューションズ} 代表取締役 Seiichi Suzuki

し はじめに

今日EBSD法¹³⁾は、材料のミクロ組織観察およびその解 析には欠かせない手法として広くに定着している。しかしそ の歴史は浅く、筆者が初めてEBSD装置に触れたのは1994 年であった。最初の装置はマニュアル操作でEBSDパター ンを取込み、単に結晶方位を決めるというものであった。確 かにECP法⁴⁾と比べ素早く結晶方位を決めることはできた が、試料を70°に傾斜する必要がありSEM像の観察がやりに くかった。また当時はFE-SEMがそれほど普及しておらず、 W-SEMを使用していたため空間分解能的にもECP法と大き な差はなかった。このためEBSD法には特に強い魅力は感じ られなかった。しかしわずか2年後の1996年にEBSD法によ る結晶方位マップを見た時は、強い衝撃を感じたことを覚え ている。その後このEBSD法は、パソコンおよびビデオカメ ラ・デジタルカメラの進化に歩調を合わせて急速に進歩した。 1998年頃のTSL社のEBSD装置の測定速度は3ポイント/秒 程度であった。1時間で10,000点程度、一晩で10万点程度の 結晶方位マップを取ることができた。当時はこれでも画期的 な装置であった。2000年頃にはデジタルカメラの導入が始ま り、画像の取込がビデオ規格に拘束されなくなり、画像の取 込速度が向上した。2004年頃には約70ポイント/秒の取込 速度が実現した。このくらいの測定速度が得られるようにな ると、再結晶や粒成長等試料の変化する様子を直接連続的に 観察したいという願望は必然的なものとなった。それから15 年でEBSD装置の測定速度は4,000ポイント/秒を超えるま でになり、In-Situ実験とEBSD法の組合せによるダイナミカ ルな組織変化の観察を後押しした。

本特集記事では、最初にEBSD法によるIF鋼の圧延組織の 観察例を紹介し、その後In-Situ試料加熱ステージとEBSD観 察の組合せによる上記圧延材の再結晶過程の観察や、マルテ ンサイト組織の逆変態の観察例を紹介し、今後のEBSD法と In-Situ加熱実験との組合せについて議論する。

2 EBSD法によるIF鋼圧冷間延材の 観察

EBSD法による組織観察の例は数多く発表されており、そ の手法等については参考文献等を参照していただきたい50。 ここではEBSD法によるIF鋼圧延材の観察例を取り上げて みたい。IF鋼の冷間圧延材は、圧延方向に<110>結晶方位が 揃うαファイバーと圧延面の法線方向に<111>結晶方位が 揃うγファイバーと称される結晶方位分布が顕著に表れる。 EBSD法の特徴の一つは、空間分解能が高く結晶方位の分布 をマップとして表現できることである。これにより隣接する ピクセル間の結晶方位差を計算することで、結晶方位差マッ プを作成することもできる。結晶方位差マップは塑性変形に 関係付けた議論に用いられることが多く、表現方法として は幾つかの種類が用意されている。隣接するピクセル間の 方位分布を微分したような意味合いを持つKernel Average Misorien-tation (KAM) マップや結晶粒内の方位差を平均 したGrain Orientation Spread (GOS) マップ、そしてGrain Average Mis-orientation (GAM) マップなどがある。GOSは 結晶粒内のすべてのピクセル間の方位差を平均したもので、 結晶方位がたわむあるいはねじれるように変化していると きに大きな値となる。GAMは隣接するピクセル間の方位差 を粒内で平均化したもので、隣接するピクセル間でゴチャゴ チャとした方位変化があると大きな値を示す。ここで76%冷 間圧延を施したIF鋼試料のKAM, GOS, GAMマップをIPF マップと共に図1に示す。またそれぞれ結晶粒界が判りやす



図1 IF鋼のEBSD測定例。KAMマップ以外は結晶粒界を黒線で表示

いようにKAMマップ以外では粒界を黒線で示した。KAM マップを見ると結晶方位差分布が均一ではなく、変化の大き い領域とそうでない領域がある。GOSは赤い結晶粒を除け ば全体にわたって大きな変化は見られない。この赤い結晶 粒は、結晶粒の定義で近い方位の粒が繋がったため生じた例 外である。一方GAMマップでは明らかに緑の粒と黄色い粒 に分かれている。また、緑の粒はKAMの値が小さい領域に 対応している。これを緑の粒に対応するGAM値が2.5°未満 とそれ以上の部分に分け、IPF map と (001) 極点図を図2に 示した。GAM値の大きい部分と小さい部分とでは全く結晶 方位分布が異なり、またこれらはαファイバー粒とγファイ バー粒に対応していることが判る。これらを総合的に考える とαファイバー粒とγファイバー粒では共に同程度の方位 変化が粒内に生じているが、αファイバー粒ではRD方向に <110>軸が配向し、その軸周りに滑らかに回転するように変 形が生じている。それに対し、γファイバー粒では局所的な 方位分散が大きくなるようなゴチャゴチャとした変形となっ ていることが判る。このように、EBSD法では単に結晶方位 の配向性だけでなく、その変形挙動に関する情報も読み取る ことが可能である。

3 試料加熱ステージの開発

このような冷間圧延材の試料をSEM中で加熱しEBSD観 察を行えば、再結晶がどのように起こるか直接見ることが可 能となるはずである。そのような考えで、SEM中で試料を 直接加熱しながらEBSD観察ができる試料加熱ステージを 開発することにした。2004年頃に完成したものは、最大加熱 温度500℃の市販のセラミックスヒーターを使用した図3に 示すような比較的簡単なものであった。この加熱ステージ



図2 GAM値で分離した γ 相と α 相のIPFマップ

でもアルミニウムの再結晶の観察は問題なくできたが、鉄の 再結晶には最低でも700℃程度の加熱が必要で不十分であっ た。この加熱ステージの開発を介してSEM中で試料を加熱 しEBSD法と組合せるためのノウハウを積み重ねることが できた。ポイントはやはりヒーターである。SEMやEBSD検 出器へのダメージを最小にするには、発熱量を制限する必要 があった。このためにはピンポイントで加熱できるヒーター が不可欠である。幸いにも発熱領域が5×6mm四方の大きさ で1000℃以上の加熱可能なヒーターを、国内のメーカーで 作成してもらえることになった。SEM内にこのような高温 のヒーターを持ち込み、試料を直接加熱するには、幾つかの 注意点が必要である。まずはSEMステージに熱を伝えない ための冷却、そして高温下では輻射熱から対物レンズ等を 保護するための反射板が不可欠となる。また焼き付き防止と 伝導による熱の流出を避けるため、高温になるパーツには ネジではなく、タングステンワイヤーを組合せることで固定 するようにした。しかしEBSD検出器は70[°]以上の開き角で 試料を見る必要があり、ここは反射板等で保護することがで きない。このため試料を窓の開いたカバープレートで覆うこ とで、高温となる部分の露出が試料の観察領域に限定される ようにした。このような試行錯誤を繰り返し完成したEBSD 観察用試料加熱ステージ⁶⁰を図4に示す。この加熱ステージ は、試料サイズは5×6mm 厚さ0.7mm 程度、ヒーター温度 で1100℃、試料温度で1000℃程度の加熱が可能であった。設 計当初は1000℃を超えるような温度では、熱電子の影響で2 次電子像の観察が困難になり、フォーカス合わせが困難にな るのではと懸念したが、実際に温度を上げてみると特に問題 にはならなかった。試料温度の測定には最も確実な方法とし て、試料に熱電対をスポット溶接し、直接測定するようにし



図3 試料加熱温度500℃の加熱ステージ

た。また2017年に高温用カーボンペーストが発売され、状況 が大幅に改善した。この使用により試料温度を安定して上げ られるようになり、現在では試料温度で1050℃程度までの 加熱が可能である。またヒーターエレメントは最高加熱温度 1300℃の仕様であるが、電極部の過熱防止のため最高加熱温 度を1100℃に制限している。このためこれまでヒーターの寿 命の問題は生じていない。



この加熱ステージを用いて前出の76%冷間圧延を行ったIF 鋼の再結晶挙動を観察した例を示す。これは教科書的なデー タを取ることができればと思い始めた仕事であった。図5に は室温でのNDおよびRD方向のIPF マップと(001) 極点図・ ODF (\$\phi 2 / 45°) を示す。測定領域は 200 × 340 µm、 Step Size は1µmである。再結晶粒は4ピクセル以上の大きさの結晶 粒でそのGOS値が0.7°以下のものとした。この再結晶粒の 出現は600℃付近から認められた。図6に室温でのKAMマッ プと620℃の測定で得た再結晶粒のIPF マップとを並べて 示した。この2つマップおよび図5のIPF マップを見比べる と再結晶粒は全てKAM値の高い部分で、かつ図5のND IPF マップの青色で少々ゴチャゴチャとした部分すなわちγファ イバー粒から出現していることが判る。さらに温度を上げ 670℃における未再結晶粒のIPF マップとその (001) 極点図 を図7に示す。このマップと図6に示したKAM マップを比 較すると、これらの未再結晶粒は全てKAM値の低い部分に 対応している。またその (001) 極点図から、これらの粒はα ファイバー粒の中でもND軸回りに45°回転した立方体方位



図4 試料加熱温度1,000℃の加熱ステージ



図5 室温における76%圧延IF鋼試料のIPF マップ



図6 室温における76%圧延IF鋼試料のKAMマップおよび620℃に おける再結晶粒のIPFマップ



図7 670℃での未再結晶粒のND IPF マップ

の粒が選択的に残っているとみられる。この試料の再結晶は 800℃付近で完了した。さらに加熱を継続し850℃で測定し た全視野の ϕ 245°のODFを図8に示した。これと室温での ODFと比較すると、再結晶粒はほぼ γ ファイバー粒の結晶 方位を踏襲しており、 α ファイバー粒の方位分布は消失して いることが判る。

(5) 鉄のα-γ 変態の直接観察

さらに試料温度を上げ、鉄の $\alpha - \gamma$ 変態の観察も可能である。ここではマルテンサイトの逆変態を観察した例を示す。 $\alpha - \gamma$ 変態やマルテンサイト変態に関しては数多くの研究論



図8 850℃で測定した全視野の φ2 45°の ODF



図9 150℃で測定したIPFマップ (ND) と750℃における Phaseマッ プ。赤がマルテンサイト相を示す

文があるが、ここでは代表的なものを引用する^{7,8)}。試料は低 炭素鋼 (0.2w% C) で溶解・鋳造後1100℃まで徐冷、その後 焼き入れし作成したものである。測定視野は200×300 µm、 StepsSize 1.0µmで測定時間は約10分である。測定中は温度 を定温に保持し、昇温速度は平均で約3℃/秒であった。まず 脱ガスの目的で150℃に保持し測定したIPFマップと(001) 極点図を図9(a)に示す。これにより観察視野全体が1つの オーステナイト粒から変態したものであることがわかる。こ の試料を加熱していくと750℃程度までは大きな組織変化は 見られないが、750℃の測定で微小なγ相が試料全面に多数 出現したことが認められた。この様子を図9(b)にPhaseマッ プとγ相の(001)極点図で示した。この初出のγ相と隣接す る α相の方位関係を調べると、粒界の一部または全周がK-S $\{(110) \alpha // (111) \gamma, <111> \alpha //<110> \gamma)\} \pm c \text{ N-W } \{(110)$ α // (111) γ, <110> α //<112> γ }の方位関係となってい ることが判った。さらに極点図の方位関係から、このγ相は すべて同じ結晶方位を持ち、それは旧オーステナイト相の方

位であると考えられた。昇温を続けることでγ相が増加する と期待されたが、実際には初出のγ相は810℃までほとんど 増加しないばかりか温度の上昇に伴い若干減少するといっ た結果になった。この原因については次項で議論したい。さ らに昇温を続け840℃で、 $\alpha - \gamma$ 変態が一気に進み、870℃で α 相はほぼ見られなくなった。840℃におけるIPFマップと Phaseマップを図10に示した。このPhaseマップではK-Sや N-Wの方位関係を満たす粒界をそれぞれ青と黄色で示した。 この $\alpha - \gamma$ 相が混在した組織のγ相に注目すると図11 (a) に示すように旧オーステナイトの結晶方位を持つ微細な結晶 粒のグループと、(b) に示した再結晶粒のように見える比較 的円状に近い結晶粒のグループの2つに分けられることが判 る。それぞれの(001) 極点図をマップ右下に示したが、円状 に近い結晶粒の(001) 極点図ではサイコロの5の目のような 特徴的な方位分布が生じていることが判る。このまま1000℃



図10 840℃で測定したIPF マップ (ND) と Phase マップ。赤がマル テンサイト相を示す

まで昇温を続けるとそれぞれの結晶粒は成長するが、1000℃ の測定では図11(a)の結晶粒はその面積を大きく減らし、図 11 (b) の結晶粒がその面積を増やしている。紙面の関係で マップは示せないが、(a)の結晶粒のKAM値の方が(b)の 結晶粒より明らかに大きな値を示しており、これが (a) 粒の 結晶粒が減少する結果となったと考えている。1000℃で測定 したデータから (a) の結晶粒を除いた部分と元々のマルテ ンサイトの(001)極点図を重ねて見ると図12に示すように 明確な方位関係が生じていることが判る。図10(b)のPhase マップは、K-SやN-Wの粒界を青と黄で示したが、マルテン サイト粒の方位と(b)グループの結晶粒を比較してみると、 (b) グループの結晶粒はマルテンサイト結晶粒と接している 部分のどこか一部でK-SやN-Wの方位関係を満たしている ことが判る。また本実験の結果ではないが α – γ 変態におい て生じたK-SやN-Wの方位関係を持つ粒界は比較的安定で、 他の粒界と比較して動かない傾向がある。つまり粒成長で 動く粒界は一般的な粒界で、結果として粒成長後にはK-Sや N-Wの方位関係を持つ粒界の比率は減少する傾向があるこ とが認められた。恐らく本実験でも同様のことが生じていた と考えられる。

さらに1000℃まで加熱したデータにおいて旧オーステナ イト相の結晶方位と一致している結晶粒を除き、さらに旧 オーステナイト相の結晶方位を立方体方位に合わせた時の IPFマップと (001) 極点図を図13 (a) に示す。また (001) 極 点図でサイコロの5の目を示した点をHighlight で抽出し、 この5の目の点がどのような関係にあるかを示した。その結 果をIQマップ上にHighlightしたものを図13 (b) に示した。 このデータによればマルテンサイト粒から直接γ粒に変態 したもので、旧オーステナイト相の結晶方位を取らなかった



図11 840℃で測定の γ相で(a)は旧オーステナイト相の方位を持 つ結晶粒と(b)それ以外の部分のIPFマップ(ND)



図12 850℃で測定した全視野のφ2、45°のODF



図13 1000℃で測定のγ相で(a)は旧オーステナイト相の方位を立 方体方位に合わせた時のIPFマップ、(b)は(a)に示した極 点図でサイコロの5の目の点に対応する結晶粒を色付けした マップ

ものは、旧オーステナイト粒の<100>、<010>、<001> 軸回り に約+/-14.5°程度回転している関係にあることが判る。こ れを図13 (b) にHighlightで赤青緑に色付けして示した。ま たこれら赤、青、緑のいずれかの粒と双晶の関係にある結晶 粒を黄で示した。この4色に塗られた部分は全体の90%程度 になっている。 つまりマルテンサイト粒から直接γ相に変 態する場合は、非常に強い方位関係を持って変態している ことが判る。次にこの方位関係をもう少し議論してみたい。 図14には図12に示した (001) 極点図を旧オーステナイト相 を立方体方位に合わせ、中央部を半角25°の範囲で拡大した ものを示した。旧オーステナイト相がマルテンサイトに変態 するときは、図の赤矢印で示したように (001) の極点の1つ が24のバリアントのうちの1つの位置(図では例として赤 と緑の大点で表示) に移動するが、図の赤矢印で示した単純 な移動ではなく、結晶としては同時に<001>軸に近い軸回り に45°程度回転している。これはK-Sの関係で表される方位 関係である。このマルテンサイトが逆変態でオーステナイト 相になるときは、同じくK-Sの方位関係を維持しながら変態 するとすれば、図14に赤や緑の大点で示した方位を持つマ ルテンサイトの粒は再度K-Sの関係を持つ24のバリアント の方位を取ることが可能と考えられる。しかし実際には初出 のオーステナイト相は、全て旧オーステナイト相の結晶方位 を示した。つまり赤や緑の大点で示した点は<001>軸に近い 軸回りに45°程度回転しながら原点に戻った。その後成長す るサイコロの5の目の結晶方位は、赤と緑の大点が赤点線の 矢印で示した旧オーステナイト相の結晶方位と対称の位置 に相当するものとなっている。これはK-Sの関係が成り立っ ている結果であり、結晶としては同様に45°近い回転が生じ ており、青丸で示した(001)の極点に対応する他の点は、全



図14 サイコロの5の目の方位を示すオーステナイト相の(001)と 変態前のマルテンサイトの(001)を重ねて表示した極点図

体を示した極点図でTD軸上90°の位置に来ていることが判 る。これは図13 (a) に示した極点図でも確認できる。結果と してマルテンサイトを直接オーステナイト相に変態させた ときのオーステナイト相の結晶方位は、旧オーステナイト相 の<100><010><001>軸それぞれの回りに+/-14.5°回転さ せた6つの結晶方位を持つ結晶粒と、それらの結晶粒と双晶 の方位関係を持つ結晶粒に集約されるかなり強い方位関係を 持って変態・成長していることが判った。この観察は高温下 でのみ観察可能な現象であり、この点でも In-Situ で試料を加 熱して観察することに意味があると考えられる。

6 In-Situ加熱ステージの課題

In-Situ 試料加熱ステージとEBSD法の組合せによる組織 観察では、室温では観察することができない試料の再結晶や 相変態などの様子をダイナミカルに観察することが可能に なる点で大きなメリットがある。しかし、課題が無いわけで はない。第一にSEM 試料室の真空度が十分に高い状態が得 られない場合は、試料表面が酸化するという問題が生じる。 最近のSEMは、低真空状態でも問題なく像観察可能な機種 が増えているが、これは試料の加熱実験には大きな課題とな る。特に到達真空度そのものをそれほど高く設定していない SEMでは、一般的に600℃を超える高温の観察は難しくな る。また逆に真空度が十分に高いと酸化の問題は回避できる が、合金元素の一部が抜けてしまうという問題もある。前項 の低炭素鋼のマルテンサイト試料を加熱した際に750℃から 810℃まで加熱した際の初出のγ相が昇温しているにもかか わらず減少するという現象が生じたが、これは試料表面から Cが抜けることで炭素濃度が下がり、変態温度が上昇したた

めと考えられる。このような現象はMnやCrといった合金元 素でも容易に観察される。これらは鉄鋼材料の変態温度に大 きく影響するため、非常に厄介な問題となっている。これら の元素が離脱するメカニズムは明確になっているわけではな いが、CrやMnは元々高温での蒸気圧が高いため、5×10-4Pa といった高真空下で800℃以上に加熱するとそのまま試料表 面から蒸発してしまう可能性がある。またCの場合は残留ガ スの酸素と反応し、COまたはCO2として気化してしまう可 能性がある。実際加熱後の試料の表面を分析してみるとこれ らの元素濃度が低下していることが認められている。このよ うな問題の解決にはArガスやCO2ガス等で雰囲気制御を行 うことが有効な手段の一つと考えられている。しかしあまり 真空度を下げると、ガス分子による熱の運搬でSEMの試料 室内の部品を加熱してしまうという問題も生じる可能性があ る。これらの問題は、加熱ステージのみでは解決することが 難しいものもある。SEM 試料室の設計やEBSD 検出器の設 計と合わせて考える必要があると思われる。In-Situの加熱実 験では、この辺の状況を良く把握しながら実験を進める必要 がある。

್ರ ಕ೭め

EBSD用試料加熱ステージは、2003年頃から開発を進め現 在では1050℃程度までならば特に問題なく加熱しEBSD観 察ができるようになった。本稿で示したデータは主として 2013-2016年頃に取得したものである。最新の高速型の検出 器を用いれば結晶粒成長や変態の状況をもっと詳細に観察で きるものと期待される。また、表面酸化や合金元素の蒸発に 関しては試料表面への高純度不活性ガス噴射による雰囲気 制御やSEM 試料室全体を高純度不活性ガスで置換しながら 10⁻¹~10⁻² Pa程度の真空で観察できるようにすれば、かなり の改善が見込まれると考えられる。多くの材料は熱処理や温 間加工や熱間加工の工程を経て製造されている。今後もより 現実の処理に近い状態での観察ができるように、このIn-Situ 観察の手法を進歩させていきたい。

参考文献

- 1) B. L. Adamus, S. I. Wright and K. Kunze : Metall. Trans. A, 24 (1993), 819
- 2) S.I.Wright : Electron Backscatter Diffraction in Material Science, KA/PP, (2000) 5, 51.
- 3) 鈴木清一: 顕微鏡, 39 (2004) 2, 121.
- 4) D.C.Joy: J. Appl. Phys., 53 (1982), R81.
- 5) 鈴木清一:「EBSD 読本」OIM システム付属解説書,(株) TSLソリューションズ,(2010)
- 6) 脇田正幸, 鈴木清一:新日鉄技報, (2016) 404, 31.
- 7) 畑顕吾:大阪大学大学院工学研究科博士学位論文, (2018)
- 8) 宮本吾郎,金下武士,知場三周,古原忠:日本金属学会誌, 79 (2015) 7, 339.

(2020年8月3日受付)